

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-23363  
(P2002-23363A)

(43) 公開日 平成14年1月23日 (2002.1.23)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード <sup>*</sup> (参考)
G 0 3 F 7/032		G 0 3 F 7/032	2 H 0 2 5
C 0 8 F 2/44		C 0 8 F 2/44	C 4 J 0 1 1
2/46		2/46	4 J 0 2 6
283/00		283/00	4 J 0 3 3
C 0 8 G 12/30		C 0 8 G 12/30	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 18 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-212675 (P2000-212675)

(22) 出願日 平成12年7月13日 (2000.7.13)

(71) 出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社  
東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(72) 発明者 小池 淳一郎

千葉県佐倉市大崎台1-27-1-B306

(72) 発明者 米原 祥友

千葉県佐倉市千成1-1-1

(72) 発明者 高橋 勝治

千葉県佐倉市染井野5-21-2

(74) 代理人 100088764

弁理士 高橋 勝利

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フォトリソグラフィー用樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 低濃度アルカリ水溶液による現像性に優れ、且つ工程中での組成物の安定性が極めて良く、実用性の高いフォトリソグラフィー用組成物を提供すること。

【解決手段】 カルボキシル基及び／又はフェノール性水酸基を有するアミノ樹脂を含有するフォトリソグラフィー用組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 カルボキシル基及び／又はフェノール性水酸基を有するアミノ樹脂を含有するフォトリソグラフィ用樹脂組成物。

【請求項 2】 アミノ樹脂が、(4, 6-ジアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル)安息香酸と、ホルムアルデヒド、グリオキシル酸、スクシンセミアルデヒド、ヒドロキシベンズアルデヒドから成る群から選ばれる少なくとも一つのアルデヒド化合物とを縮合してなるアミノ樹脂である請求項 1 に記載のフォトリソグラフィ用樹脂組成物。

【請求項 3】 アミノ樹脂が、メラミン、ベンゾグアナミン、(4, 6-ジアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル)安息香酸から成る群から選ばれる少なくとも一つのトリアジン系化合物と、グリオキシル酸、スクシンセミアルデヒド、ヒドロキシベンズアルデヒドから成る群から選ばれる少なくとも一つのアルデヒド化合物とを縮合してなるアミノ樹脂である請求項 1 に記載のフォトリソグラフィ用樹脂組成物。

【請求項 4】 感光性化合物として、光ラジカル開始剤とラジカル重合性二重結合を有する化合物とを含有する請求項 1～3 のいずれか 1 つに記載のネガ型のフォトリソグラフィ用樹脂組成物。

【請求項 5】 ラジカル重合性二重結合を有する化合物が、(メタ)アクリル酸誘導体及び／又はマレイミド誘導体であることを特徴とする請求項 4 に記載のネガ型のフォトリソグラフィ用樹脂組成物。

【請求項 6】 感光性化合物として、キノンジアジド誘導体を含有する請求項 1～3 のいずれか 1 つに記載のポジ型のフォトリソグラフィ用樹脂組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、フォトリソグラフィ用樹脂組成物に関する。更に詳しくは、半導体素子、液晶素子、液晶表示用カラーフィルターや PS 版の如き印刷原板等の製造に好適に用いることのできる、低濃度アルカリ水溶液現像が可能で且つ高感度であり、保存安定性に優れたフォトリソグラフィ用樹脂組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来、g 線 (435 nm) 又は i 線 (365 nm) 照射を用いた、半導体レジストや PS 版等の用途に対応したフォトリソグラフィ用材料が使用されている。これは、主として、フェノールノボラックやクレゾールノボラック等に代表されるノボラック系樹脂と、o-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステルに代表されるキノンジアジド系化合物の組合わせから構成される、ポジ型フォトリソグラフィ用材料が使用されている (津田穰著、超LSIレジストの分子設計、共立出版 (1990) 等)。

【0003】 しかしながら、半導体用レジストでは、より高精細な解像度の要求から KrF レーザー (248 nm)、低圧水銀灯 (254 nm)、あるいは ArF レーザー (193 nm) に対応したレジストが求められており、ポリビニルフェノール誘導体によるポジ型レジスト、ヘキサメチロールメラミン誘導体-ノボラック誘導体によるネガ型レジスト、アクリル系ポジ型レジスト等が開発されている (津田穰著、超LSIレジストの分子設計、共立出版 (1990) 等)。

【0004】 また、g 線や i 線対応レジストのような、従来の解像度のレジストについては、現像時の環境対応性から低濃度アルカリ水溶液による現像性等が求められている。

【0005】 一方、近年、液晶ディスプレイ市場が拡大し、液晶用レジストやカラーフィルター用顔料分散レジスト用途が増大している。これらは、素材に対する高純度等の要求から、主として半導体用の g 線や i 線対応レジストが用いられてきたが、さらなる高純度や高耐久性、低濃度アルカリ水溶液による現像性、透明電極の蒸着、スパッタリング工程又は焼成工程で要求される耐熱性、洗浄工程や配向膜塗布工程における耐溶剤性等の要望から、新たなフォトリソグラフィ用材料が求められている。

【0006】 一方、印刷原版である PS 版や CTP 版の伸長に伴い、低濃度アルカリ水溶液による現像性や水現像性等、新たな環境対応フォトリソグラフィ材料が求められている。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明が解決しようとする課題は、上記したように低濃度アルカリ水溶液による現像性、耐熱性、耐水性、耐溶剤性ならびに耐薬品性の中でも、特に低濃度アルカリ水溶液による現像性に優れ、且つ工程中での組成物の安定性が極めて良く、実用性の高いフォトリソグラフィ用樹脂組成物を提供することにある。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記発明を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、少なくともカルボキシル基又はフェノール性水酸基を有するアミノ樹脂を用いることで、低濃度アルカリ水溶液による現像性に優れ、且つ工程中での組成物の安定性が極めて良く、実用性の高いフォトリソグラフィ用樹脂組成物を提供できることを見出し、本発明を完成させるに至った。即ち、本発明は、

【0009】 (1) カルボキシル基及び／又はフェノール性水酸基を有するアミノ樹脂を含有するフォトリソグラフィ用樹脂組成物と、

【0010】 (2) アミノ樹脂が、(4, 6-ジアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2-イル)安息香酸と、ホルムアルデヒド、グリオキシル酸、スクシンセミアルデ

ヒド、ヒドロキシベンズアルデヒドから成る群から選ばれる少なくとも一つのアルデヒド化合物とを縮合してなるアミノ樹脂である上記(1)に記載のフォトリソグラフィ用樹脂組成物と、

【0011】(3)アミノ樹脂が、メラミン、ベンゾグアナミン、(4,6-ジアミノ-1,3,5-トリアジン-2-イル)安息香酸から成る群から選ばれる少なくとも一つのトリアジン系化合物と、グリオキシル酸、スクシンセミアルデヒド、ヒドロキシベンズアルデヒドから成る群から選ばれる少なくとも一つのアルデヒド化合物とを縮合してなるアミノ樹脂である上記(1)に記載のフォトリソグラフィ用樹脂組成物と、

【0012】(4)感光性化合物として、光ラジカル開始剤とラジカル重合性二重結合を有する化合物とを含有する上記(1)～(3)のいずれか1つに記載のネガ型のフォトリソグラフィ用樹脂組成物と、

【0013】(5)ラジカル重合性二重結合を有する化合物が、(メタ)アクリル酸誘導体及び／又は脂肪族連結基を有するマレイミド誘導体であることを特徴とする上記(4)に記載のネガ型のフォトリソグラフィ用樹脂組成物と、

【0014】(6)感光性化合物として、キノンジアド誘導体を含有する上記(1)～(3)記載のいずれか1つに記載のポジ型のフォトリソグラフィ用樹脂組成物、とを提供するものである。

【0015】

【発明の実施の形態】以下、本発明について更に詳細に説明する。本発明は、フォトリソグラフィ用樹脂組成物において、少なくともカルボキシル基及び／又はフェノール性水酸基を有するアミノ樹脂を含有することを特徴とする。

【0016】一般に、アミノ樹脂は、尿素、メラミン、ベンゾグアナミン、アセトグアナミン、グアナミン系化合物等のアミノ化合物と、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド等のアルデヒド化合物とを、縮合させることで得ることができる。また、該縮合生成物を、エーテル化用アルコールを用いてエーテル化せしめることによって得ることができる。

【0017】本発明において用いられるアミノ化合物としては、特に限定はないが、例えば、尿素、メラミン、ベンゾグアナミン、アセトグアナミン、シクロヘキサカルボグアナミン、フタログアナミン、ステログアナミン、スピログアナミン、2-、3-又は4-(4,6-ジアミノ-1,3,5-トリアジン-2-イル)安息香酸、2-、3-又は4-(4,6-ジアミノ-1,3,5-トリアジン-2-イル)-フェノール等が挙げられる。

【0018】中でも、メラミン、ベンゾグアナミン、又は(4,6-ジアミノ-1,3,5-トリアジン-2-イル)安息香酸が、現像性や耐熱性の面から特に好まし

い。

【0019】また、本発明において用いられるアルデヒド化合物としては、特に限定はないが、例えば、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、グリオキザール、グリオキシル酸、スクシンセミアルデヒド、2-、3-又は4-ヒドロキシベンズアルデヒド；トリオキサン、パラホルムアルデヒドのようなホルムアルデヒド縮合体やホルムアルデヒド水溶液のような水溶液；メチルヘミホルマル、n-ブチルヘミホルマル又はイソブチルヘミホルマル等が挙げられる。

【0020】中でも、ホルムアルデヒド、グリオキシル酸、スクシンセミアルデヒド、又は4-ヒドロキシベンズアルデヒドが現像性や耐熱性の面から特に好ましい。これらは、単独使用でも2種以上の併用でもよいことは、勿論である。

【0021】本発明は、アミノ樹脂が、カルボキシル基及び／又はフェノール性水酸基を有することを特徴とするので、カルボキシル基やフェノール性水酸基を持たないアミノ樹脂用原料アミノ化合物が、例えば、尿素、メラミン、ベンゾグアナミン、アセトグアナミン、シクロヘキサカルボグアナミン、フタログアナミン、ステログアナミン、スピログアナミン等であるときは、用いるアルデヒド化合物が少なくともカルボキシル基又はフェノール性水酸基を有することが必須であり、この時のアルデヒド化合物としては、グリオキシル酸、スクシンセミアルデヒド、2-、3-又は4-ヒドロキシベンズアルデヒド等が好ましい。

【0022】一方、アミノ樹脂用原料アミノ化合物が2-、3-又は4-(4,6-ジアミノ-1,3,5-トリアジン-2-イル)安息香酸や2-、3-又は4-(4,6-ジアミノ-1,3,5-トリアジン-2-イル)-フェノールのようにカルボキシル基やフェノール性水酸基を有する場合は、用いるアルデヒド化合物に特に限定はなく、上記例示の化合物を使用できる。

【0023】また、本発明のアミノ樹脂は単一のアミノ化合物と単一のアルデヒド化合物との縮合で得られるもののみならず、各種混合して縮合、製造し、用いることもできる。この場合、アミノ化合物又はアルデヒド化合物の少なくとも1種が少なくとも1つのカルボキシル基又はフェノール性水酸基を含有しておれば良い。例えば、ベンゾグアナミンと4-(4,6-ジアミノ-1,3,5-トリアジン-2-イル)安息香酸を所望の比率にて混合し、ホルムアルデヒド又はホルムアルデヒドとグリオキシル酸の所望比の混合物と縮合することもできる。このように原料のアミノ化合物及び／又はアルデヒド化合物を複数使用することで、得られるアミノ樹脂の酸価を調整し、光硬化性着色組成物の現像性を制御することができる。

【0024】本発明において使用されるエーテル化用ア

ルコールは、主として、原料であるアミノ化合物と、アルデヒド化合物とからの縮合反応生成物を安定化せしめるために有用である。これらは特に限定はないが、例えば、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、イソブタノール、*sec*-ブタノール、*tert*-ブタノール、シクロヘキサノール、*n*-ペンタノール、イソペンタノール、メチルイソブチルカルピノール、ベンジルアルコール、フルフリルアルコール、*n*-オクタノール、*sec*-オクタノール、2-エチルヘキシルアルコール又はアリルアルコール等のような、炭素数1~8なる種々のアルコール類；

【0025】エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノイソブチルエーテル、エチレングリコールモノ-*tert*-ブチルエーテル、エチレングリコールモノ-*iso*-プロピルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、3-メトキシブタノール、3-メチル-3-メトキシブタノール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル又はジプロピレングリコールモノメチルエーテルの如き、各種のエーテルアルコール類；

【0026】あるいはケトブタノール、ジアセトンアルコール又はアセトイン等のような、種々のケトンアルコール等が挙げられる。これらは、単独使用でも2種以上の併用でもよいことは、勿論である。

【0027】中でも、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、イソブタノールが、反応性、コストならびに得られるアミノ樹脂の架橋性等の面から、特に好ましい。

【0028】本発明において使用される、(c)アミノ樹脂を得るには、例えば、特開平9-143169号公報、特開平8-176249号公報、特開平9-208821号公報、特開平10-140015号公報等に記載の製造方法に従い、アミノ化合物1.0モルに対し、アルデヒド化合物が1.5~8モルとなるような割合で、しかも、エーテル化用アルコールが3~20モルとなるような割合で反応せしめればよい。また、この時、公知慣用の溶剤を用いることができる。

【0029】アミノ樹脂用原料であるアミノ化合物及び/又はアルデヒド化合物を2種以上併用する場合、その割合に特に制限はないが、酸価が低すぎると、アルカリ溶解性に劣り、また、酸価が高すぎるとアルカリ溶解性が高くなりすぎて、活性エネルギー線の照射によってフォトリソグラフィ用組成物を硬化せしめても、アルカリ溶解性を抑制し得ない。従って、該アミノ樹脂の酸価として20~250mg KOH/gの範囲となるように

組成を調整することが好ましい。

【0030】具体的には、例えば、

(1) エーテル化用アルコールにアルデヒド化合物を加えた溶液に対し、アミノ化合物を加え、必要に応じて酸性触媒の存在下、50~140℃なる温度にて、20分間~7時間反応せしめ、縮合反応ならびにエーテル化反応を同時に行なうという方法や、

【0031】(2) アルデヒド化合物とアミノ化合物とを加えた溶液に対し、pH8~10なる範囲内でメチロール化を行い、次にエーテル化用アルコールの存在下で、pH2~6なる範囲内でアルキルエーテル化を行うという方法や、

【0032】(3) エーテル化用アルコールにアルデヒド化合物を加えた溶液に、尿素、メラミン、ベンゾグアナミン、アセトグアナミン、シクロヘキサノールカルボグアナミン、フタログアナミン、ステログアナミンならびにスピログアナミンよりなる群から選ばれる、少なくとも1種のアミノ化合物を加え、縮合反応及びエーテル化反応の途中で、(4,6-ジアミノ-1,3,5-トリアジン-2-イル)安息香酸及び/又は(4,6-ジアミノ-1,3,5-トリアジン-2-イル)-フェノールを加える方法や、

【0033】(4) エーテル化用アルコールに、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ブチルアルデヒド、グリオキザール、グリオキシル酸、スクシンセミアルデヒド、2-,3-又は4-ヒドロキシベンズアルデヒドよりなる群から選ばれる、少なくとも1種のアルデヒド化合物を加え、次いで尿素、メラミン、ベンゾグアナミン、アセトグアナミン、シクロヘキサノールカルボグアナミン、フタログアナミン、ステログアナミン、スピログアナミン、(4,6-ジアミノ-1,3,5-トリアジン-2-イル)安息香酸並びに(4,6-ジアミノ-1,3,5-トリアジン-2-イル)-フェノールよりなる群から選ばれる、少なくとも1種のアミノ化合物を加え、縮合反応及びエーテル化反応を行う方法、等が挙げられる。

【0034】また、当該(c)アミノ樹脂中に導入されたカルボキシル基及び/又はフェノール性水酸基を、アンモニア又は有機アミン等のような種々の揮発性塩基で、完全中和又は部分中和して、水又は水と水可溶性溶媒との混合物に溶解又は分散化することも可能である。

【0035】中和に使用される上記有機アミンとして特に制限はないが、具体的には、例えば、モノメチルアミン、ジメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン又はトリエチルアミン等の、アルキルアミン類；*N*-メチルアミノエタノール、*N*,*N*-ジメチルアミノエタノール、*N*,*N*-ジエチルアミノエタノール、2-アミノ-2-メチルプロパノール、ジエタノールアミン又はトリエタノールアミン等の、ヒドロキシルアミン類；エ

チレンジアミン又はジエチレントリアミン等の、多価アミン類等が挙げられる。これらは、単独使用でも2種以上の併用でもよいことは、勿論である。

【0036】フォトリソグラフィー用感光性組成物には、(A) 活性エネルギー線の作用を受けてアルカリ性現像液に不溶解となって像を形成するネガ型感光性組成物と、(B) 活性エネルギー線の作用を受けてアルカリ性現像液に可溶解となって像を形成するポジ型感光性組成物がある。本発明のフォトリソグラフィー用樹脂組成物は、カルボキシル基及び／又はフェノール性水酸基を有するアミノ樹脂をこれらのネガ又はポジ型組成物中に混合して用いることで、アルカリ性現像液への溶解性を付与できる。

【0037】これらの代表的なものとして次のものが挙げられる。

(A) 少なくとも上記記載のアミノ樹脂を含むネガ型のフォトリソグラフィー用樹脂組成物において、感光性化合物として、光ラジカル開始剤とラジカル重合性二重結合を有する化合物を含有するネガ型フォトリソグラフィー用樹脂組成物。

【0038】(B) 少なくとも上記記載のアミノ樹脂を含むポジ型のフォトリソグラフィー用樹脂組成物において、感光性化合物として、 $\alpha$ -キノンジアジド化合物や酸分解性のエーテル化合物、エステル化合物等を含有するポジ型フォトリソグラフィー用樹脂組成物。

【0039】(A) 感光性化合物として、光ラジカル開始剤とラジカル重合性二重結合を有する化合物を含有するネガ型フォトリソグラフィー用樹脂組成物においては、上記記載のアミノ樹脂にアルカリ性現像型のパターン形成機能を調整するため、カルボキシル基を含むアクリル等の重合体を共存させることができる。

【0040】このカルボキシル基を含むアクリル等の重合体を製造する際に用いられる、カルボキシル基を有するエチレン性不飽和単量体としては、具体的には、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クマロン酸、イタコン酸、マレイン酸もしくはフマル酸の如きエチレン性不飽和モノー及びジカルボン酸類；マレイン酸モノアルキルエステル、フマル酸モノアルキルエステルもしくはイタコン酸モノアルキルエステル；等が挙げられる。

【0041】これらカルボキシル基を有するエチレン性不飽和単量体は、共重合可能な他のエチレン性不飽和単量体と共重合して用いることができる。これらのエチレン性不飽和単量体としては、公知慣用のエチレン性不飽和単量体を使用することができる。

【0042】具体的には、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸オクチル(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸テトラデシル、(メタ)アクリル酸ヘキサデシ

ル、(メタ)アクリル酸ステアシル、(メタ)アクリル酸オクタデシル、(メタ)アクリル酸ドコシル等の(メタ)アクリル酸エステル(尚、本特許中(メタ)アクリルの記載は、アクリル又はメタクリルとして用いる。)

【0043】(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸イソボロニル、(メタ)アクリル酸ジシクロペンタニル、(メタ)アクリル酸ジシクロペンテニルオキシエチル等の脂環式アルキル基を有する(メタ)アクリル酸エステル、テトラヒドロフルフリルアルコールと $\epsilon$ -カプロラクトン付加物の(メタ)アクリル酸エステル；(メタ)アクリル酸ベンゾイルオキシエチル、(メタ)アクリル酸ベンジル、(メタ)アクリル酸フェニルエチル、(メタ)アクリル酸フェノキシエチル、(メタ)アクリル酸フェノキシジエチレングリコール、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル等の芳香環を有する(メタ)アクリル酸エステル；

【0044】(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸グリセロール等のヒドロキシアリル基を有する(メタ)アクリル酸エステル、ラクトン変性(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸ポリエチレングリコール、(メタ)アクリル酸ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコール基を有する(メタ)アクリル酸エステル；

【0045】(メタ)アクリル酸グリシジル、 $\alpha$ -エチル(メタ)アクリル酸グリシジル、 $\alpha$ -n-プロピル(メタ)アクリル酸グリシジル、 $\alpha$ -n-ブチル(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリル酸-3,4-エポキシブチル、(メタ)アクリル酸-6,7-エポキシペンチル、 $\alpha$ -エチル(メタ)アクリル酸-6,7-エポキシペンチル等；(メタ)アクリル酸-3,4-エポキシシクロヘキシル、ラクトン変性(メタ)アクリル酸-3,4-エポキシシクロヘキシル、ビニルシクロヘキセンオキシド等の脂環式エポキシ単量体及び分子中に2個以上の脂環エポキシ基を有する化合物と分子中に1個の重合性不飽和二重結合と1個の脂環エポキシ基と反応性を有する基とを合わせ持つ化合物とを反応せしめて得られるグリシジル基含有エチレン性不飽和単量体；

【0046】フマル酸ジメチル、フマル酸ジエチル、フマル酸ジブチル、イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジブチル、フマル酸メチルエチル、フマル酸メチルブチル、イタコン酸メチルエチル等の不飽和ジカルボン酸エステル；スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、クロロスチレン等のスチレン誘導体；ブタジエン、イソブレン、ビベリレン、ジメチルブタジエン等のジエン系化合物；塩化ビニル、臭化ビニル等のハロゲン化ビニルやハロゲン化ビニリデン；メチルビニルケトン、ブチルビニルケトン等の

不飽和ケトン；酢酸ビニル、酪酸ビニル等のビニルエステル；メチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル等のビニルエーテル；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、シアン化ビニリデン等のシアン化ビニル；アクリルアミドやそのアルキド置換アミド、N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド等のN-置換マレイミド；

【0047】フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、トリフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、ブロモトリフルオロエチレン、ペンタフルオロプロピレンもしくはヘキサフルオロプロピレンの如きフッ素含有 $\alpha$ -オレフィン類；又はトリフルオロメチルトリフルオロビニルエーテル、ペンタフルオロエチルトリフルオロビニルエーテルもしくはヘプタフルオロプロピルトリフルオロビニルエーテルの如き（パー）フルオロアルキル基の炭素数が1から18なる（パー）フルオロアルキル・パーフルオロビニルエーテル類；2, 2, 2-トリフルオロエチル（メタ）アクリレート、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル（メタ）アクリレート、1H, 1H, 5H-オクタフルオロベンチル（メタ）アクリレート、1H, 1H, 2H, 2H-ヘプタデカフルオロデシル（メタ）アクリレートもしくはパーフルオロエチルオキシエチル（メタ）アクリレートの如き（パー）フルオロアルキル基の炭素数が1から18なる（パー）フルオロアルキル（メタ）アクリレート類等のフッ素含有エチレン性不飽和単量体；

【0048】 $\gamma$ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等のシリル基含有（メタ）アクリレート；、N, N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N, N-ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレートもしくはN, N-ジエチルアミノプロピル（メタ）アクリレート等のN, N-ジアルキルアミノアルキル（メタ）アクリレート等が挙げられる。これらのエチレン性不飽和単量体は、単独使用でも2種以上の併用でもよいことは、勿論である。

【0049】カルボキシル基を含むアクリル等の重合体は、上記カルボキシル基を有するエチレン性不飽和単量体と、他のエチレン性不飽和単量体とを共重合させることで得ることができる。また、その共重合形態も特に制限はなく、ラジカル重合開始剤の存在下、付加重合によるランダム共重合体、ブロック共重合体、グラフト共重合体等のいずれでもよく、また共重合方法も塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法等公知の重合方法が使用できる。

【0050】使用するラジカル重合開始剤としては、例えば、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）、2, 2'-アゾビス（4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル）等のアゾ化合物、ベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、t-ブチルペ

ルオキシビバレート、1, 1'-ビス（t-ブチルペルオキシ）シクロヘキサン、t-アミルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、t-ヘキシルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート等の有機過酸化物及び過酸化水素等が挙げられる。また、ラジカル重合開始剤として有機過酸化物を用いる場合には、還元剤と共に用いてレドックス型開始剤としてもよい。また、これら共重合体の製造時においては、公知慣用の溶媒を用いることもできる。

【0051】カルボキシル基を含有するアクリル等の重合体のカルボキシル基の量は、特に制限はないが、現像性の観点から、酸価が低すぎるとアルカリ現像性が充分ではなく、また、酸価が高すぎると、活性エネルギー線の照射によってフォトリソグラフィ用組成物を硬化せしめても、耐アルカリ性が発現し得ない。従って、酸価として20~250mg KOH/gの範囲が好適に用いられる。

【0052】これらカルボキシル基を含むアクリル等の重合体をカルボキシル基及び／又はフェノール性水酸基を有するアミノ樹脂と共存させ、アルカリ可溶型バインダー樹脂として使用する場合、バインダー樹脂中のアミノ樹脂の割合が少ないと硬化塗膜の耐熱性が劣る。従って、全バインダー樹脂中のアミノ樹脂の割合は、10重量%以上の範囲が好ましく、特に20重量%以上の範囲が好ましい。

【0053】本発明のネガ型フォトリソグラフィ用組成物は、少なくともカルボキシル基及び／又はフェノール性水酸基を有するアミノ樹脂、光硬化性化合物、及び光重合開始剤を含有する。

【0054】本発明に用いられる光硬化性化合物とは、活性エネルギー線の照射により重合又は架橋反応可能な官能基を有する化合物であり、中でも代表的なものに、ラジカル重合系化合物、カチオン重合系化合物が挙げられる。

【0055】具体的には、（メタ）アクリル化合物、マレイミド化合物、ビニル化合物、ビニルエーテル化合物、エポキシド化合物、オキセタン化合物、マレイン酸エステル、フマル酸エステル、クロトン酸エステル又はN-ビニルピロリドン、あるいは例えばスチレン誘導体、桂皮酸エステルの如き芳香族モノマー、N-ビニルイミダゾール等が挙げられる。中でも分子中にラジカル重合性二重結合を有する化合物（以下、光硬化性化合物と略称する）が推奨される。また、これらを具体的に以下に例示するが、これら例示の化合物に限定されるものではない。

【0056】本発明の光硬化性化合物の中で、（メタ）アクリル化合物としては、例えば、トリメチロールエタントリアクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アク

10

20

30

40

50

リレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（アクリロイルオキシプロピル）エーテル、トリ（アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート、トリ（アクリロイルオキシエチル）シアヌレート、グリセリントリ（メタ）アクリレート；

【0057】フェノール・ノボラック型エポキシ樹脂、クレゾール・ノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂等のエポキシ樹脂と（メタ）アクリル酸の反応物等；エチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ビスフェノールAのポリエトキシジオール、ポリエステルポリオール、ポリブタジエンポリオール、ポリカーボネートポリオール等のポリオール類と有機ポリイソシアネート類（例えば、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等）と水酸基含有（メタ）アクリレート類（例えば、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、1, 4-ブタンジオールモノ（メタ）アクリレート等）の反応物等；

【0058】多塩基化合物又はその無水物（例えば、マレイン酸、コハク酸、アジピン酸、イソフタル酸、フタル酸、テレフタル酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸及びこれらの無水物等）とポリオール類（例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサンジオール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等）との反応物であるポリエステルポリオール類と（メタ）アクリル酸との反応物等が挙げられる。

【0059】マレイミド化合物としては、脂肪族基によってマレイミド基が結合された化合物が好ましく使用できる。具体的には、例えば、N-ヘキシルマレイミドやN, N'-4, 9-ジオキサー-1, 12-ビスマレイミドデカンのようなアルキル又はアルキルエーテルマレイミド、エチレングリコールビス（マレイミドアセテート）、ポリ（テトラメチレングリコール）ビス（マレイミドアセテート）、テトラ（エチレングリコール変性）ペンタエリスリトールテトラ（マレイミドアセテート）等のマレイミドカルボン酸（ポリ）アルキレングリコールエステル、ビス（2-マレイミドエチル）カーボネート等のカーボネートマレイミド、イソホロンビスウレタンビス（N-エチルマレイミド）等のウレタンマレイミド等が挙げられる。

【0060】ビニル化合物としては、酢酸ビニル、ケイ皮酸ビニル、N-ビニルホルムアルデヒド等が挙げられ

る。

【0061】ビニルエーテル化合物としては、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ヒドロキシメチルビニルエーテル、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、クロロメチルビニルエーテル、2-クロロエチルビニルエーテル、ジエチルアミノエチルビニルエーテル、シクロブチルメチルビニルエーテル、シクロペンチルビニルエーテル、エチレングリコールメチルビニルエーテル、ジエチレングリコールモノビニルエーテル、1, 6-ヘキサンジオールメチルビニルエーテル等が挙げられる。

【0062】スチレン誘導体としては、スチレン、ジビニルベンゼン等が挙げられる。

【0063】これらの中でも、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、N, N'-4, 9-ジオキサー-1, 12-ビスマレイミドデカン、エチレングリコールビス（マレイミドアセテート）、ポリ（テトラメチレングリコール）ビス（マレイミドアセテート）、（エチレングリコール変性）ペンタエリスリトールテトラ（マレイミドアセテート）、ビス（2-マレイミドエチル）カーボネート、イソホロンビスウレタンビス（N-エチルマレイミド）等の多官能（メタ）アクリレート類や多官能マレイミド類が、活性エネルギー線の照射時における硬化感度の点で特に好ましい。

【0064】これらの光硬化性化合物は、単独又は混合して使用してもよく、その使用割合としては、特に限定されるものではないが、本発明のアルカリ可溶型バインダー樹脂に対し25～150重量%で使用するのが好ましい。150重量%を越えると、本発明の目的とするアルカリ溶解性が低下し、一方、25重量%以下では、所望する塗膜物性を有する硬化塗膜が得られ難く、またパターン形成が困難になり好ましくない。

【0065】本発明に用いられる光重合開始剤は、光により解離してラジカルを発生するような光重合開始剤であり、かかる光重合開始剤として公知慣用のものを用いることができる。

【0066】これらの光重合開始剤として代表的としては、例えば、ベンゾフェノン、3, 3-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン、4, 4'-ビスジメチルアミノベンゾフェノン、4, 4'-ビスジエチルアミノベンゾフェノン、4, 4-ジクロロベンゾフェノン、ミヒラーズケトン、3, 3', 4, 4'-テトラ（t-ブチルパーオキシカルボニル）ベンゾフェノン等のベンゾフェノン類；キサントン、チオキサントン、2-メチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、2, 4-ジメチルチオキサントン、チオキサントン



ー4-スルホン酸等のキサントン、チオキサントン類；  
 【0067】ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、  
 ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエ  
 ーテル、ベンゾイン-*n*-ブチルエーテル、ベンゾイン  
 イソブチルエーテル、ベンゾインブチルエーテル等のア  
 シロインエーテル類；ベンジル、ジアセチル等の $\alpha$ -ジ  
 ケトン類；テトラメチルチウラムモノスルフィド、テト  
 ラメチルチウラムジスルフィド、*p*-トリルジスルフィ  
 ド等のスルフィド類；4-ジメチルアミノ安息香酸、4-  
 ジメチルアミノ安息香酸メチル、4-ジメチルアミノ  
 安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸ブチル、  
 4-ジメチルアミノ安息香酸-2-エチルヘキシル、4-  
 ジメチルアミノ安息香酸-2-イソアミル等の安息香  
 酸類；

【0068】3, 3'-カルボニル-ビス(7-ジエチ  
 ルアミノ)クマリン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフ  
 ェニルケトン、2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニ  
 ルエタン-1-オン、2-メチル-1-[4-(メチル  
 チオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン、  
 2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モ  
 ルフォリノフェニル)-ブタン-1-オン、2-ヒドロ  
 キシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、  
 2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィ  
 ンオキシド、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェ  
 ニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン  
 -1-オン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-  
 ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、

【0069】1-(4-ドデシルフェニル)-2-ヒド  
 ロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、4-ベンゾイ  
 ル-4'-メチルジメチルスルフィド、2, 2-ジエト  
 キシアセトフェノン、ベンジルジメチルケタール、ベン  
 ジル- $\beta$ -メトキシエチルアセタール、1-フェニル-  
 1, 2-プロパンジオン-2-(*o*-エトキシカルボニ  
 ル)オキシム、2-フェニル-1, 2-ブタンジオン-  
 2-(*o*-メトキシカルボニル)オキシム、1, 3-ジ  
 フェニル-プロパントリオン-2-(*o*-エトキシカル  
 ボニル)オキシム、1-フェニル-3-エトキシ-プロ  
 パントリオン-2-(*o*-ベンゾイル)オキシム、*o*-  
 ベンゾイル安息香酸メチル、ビス(4-ジメチルアミノ  
 フェニル)ケトン、

【0070】*p*-ジメチルアミノアセトフェノン、 $\alpha$ 、  
 $\alpha$ -ジクロロ-4-フェノキシアセトフェノン、ベンチ  
 ル-4-ジメチルアミノベンゾエート、2-(*o*-クロ  
 ロフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾリル2量  
 体、2, 4-ビス-トリクロロメチル-6-[ジ(エ  
 トキシカルボニルメチル)アミノ]フェニル-S-トリ  
 アジン、2, 4-ビス-トリクロロメチル-6-(4-  
 エトキシ)フェニル-S-トリアジン、2, 4-ビス-  
 トリクロロメチル-6-(3-ブromo-4-エトキシ)  
 フェニル-S-トリアジンアントラキノン、2-*t*-ブ

チルアントラキノン、2-アミルアントラキノン、 $\beta$ -  
 クロロアントラキノン、

【0071】アントロン、ベンズアントロン、ジベンズ  
 スベロン、メチレンアントロン、4-アジドベンジルア  
 セトフェノン、2, 6-ビス(*p*-アジドベンジリデ  
 ン)シクロヘキサン、2, 6-ビス(*p*-アジドベンジ  
 リデン)-4-メチルシクロヘキサン、ナフタレンス  
 ルホニルクロライド、キノリンスルホニルクロライド、  
*n*-フェニルチオアクリドン、4, 4'-アゾビスイソ  
 プロピロニトリル、ジフェニルジスルフィド、ベンズチア  
 ザールジスルフィド、トリフェニルホスフィン、四臭素化  
 炭素、トリブromoフェニルスルホン、過酸化ベンゾイ  
 ンの他、エオシン、メチレンブルー等の光還元性の色素と  
 アスコルビン酸、トリエタノールアミン等の還元剤の組  
 み合わせ等が挙げられる。

【0072】また上記の市販光重合開始剤の商品名とし  
 ては、Irgacure-184、同149、同26  
 1、同369、同500、同651、同784、同81  
 9、同907、同1116、同1664、同1700、  
 同1800、同1850、同2959、同4043、D  
 arocure-1173(チバスペシャルティークミカ  
 ルズ社製)、ルシリンTPO(BASF社製)、KAY  
 ACURE-DET X、同MBP、同DMBI、同EP  
 A、同OA(日本化薬(株)製)、VICURE-1  
 0、同55(STAUFFER Co. LTD製)、T  
 RIGONAL P1(AKZO Co. LTD製)、S  
 ANDORY 1000(SANDOZ Co. LTD  
 製)、DEAP(APJOHN Co. LTD製)、Q  
 UANTACURE-PDO、同ITX、同EPD(W  
 ARD BLEKINSOP Co. LTD製)等が挙  
 げられる。

【0073】また上記光重合開始剤に、公知慣用の光増  
 感剤をも併用することができる。本発明に用いられる光  
 増感剤としては、例えば、アミン類、尿素類、含硫黄化  
 合物、含磷化合物、含塩素化合物又はニトリル類もし  
 くはその他の含窒素化合物等が挙げられる。これらは、単  
 独あるいは2種以上を組み合わせることもでき  
 る。

【0074】その使用割合としては特に限定されるもの  
 ではないが、組成物中の光硬化性化合物に対して0.1  
 ~30重量%使用するのが好ましく、中でも1~20重  
 量%使用するのが好ましい。0.1重量%以下では感度  
 が低下し、30重量%を越えると結晶の析出、塗膜物性  
 の劣化等を引き起こすため好ましくない。

【0075】(B)カルボキシル基及び/又はフェノ  
 ール性水酸基を有するアミノ樹脂を含むボジ型フォトリソ  
 グラフィー用樹脂組成物においては、感光性化合物とし  
 て、キノンジアジド誘導体、*o*-キノンジアジド化合  
 物、酸分解性のエーテル化合物やエステル化合物等が用  
 いられる。中でも、キノンジアジド誘導体が好ましく、



公知慣用の化合物が使用できる。

【0076】本発明に用いられるキノンジアジド誘導体としては、例えば、芳香族ヒドロキシ化合物の $\alpha$ -キノンジアジドスルホン酸エステル、芳香族アミノ化合物の $\alpha$ -キノンジアジドスルホン酸、芳香族アミノ化合物の $\alpha$ -キノンジアジドカルボン酸アミド、 $\alpha$ -ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル誘導体等が挙げられる。中でも、 $\alpha$ -ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル誘導体が好ましい。具体的には、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノンのトリ( $\alpha$ -ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸)エステル、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンのテトラ( $\alpha$ -ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸)エステル、ピロガロール-アセトン樹脂の水酸基の一部を $\alpha$ -ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸でエステル化した化合物等が挙げられる。

【0077】更にキノンジアジド誘導体としては、特開昭47-5, 303号、同48-63, 802号、同48-63, 803号、同49-38, 701号、同56-1, 044号、同56-1, 045号、特公昭41-111, 222号、同43-28, 403号、同45-9, 610号、同49-17, 481号、米国特許2, 797, 213号、同3, 046, 120号、同3, 188, 210号、同3, 454, 400号、同3, 544, 323号、同3, 573, 917号、同3, 674, 495号、同3, 785, 825号、英国特許1, 227, 602号、同1, 251, 345号、同1, 267, 005号、同1, 329, 888号、同1, 330, 932号、独国特許854, 890号等に記載の化合物が挙げられる。

【0078】これらの(B)ポジ型フォトリソグラフィ用樹脂組成物においては、上記記載のアミノ樹脂に、更にアルカリ現像型のパターン形成機能を調整するため、ノボラック型フェノール樹脂及び/又はポリビニルフェノール樹脂からなる樹脂を共存させることができる。

【0079】本発明に用いられるノボラック樹脂としては、例えば、フェノール、 $m$ -クレゾール、 $o$ -クレゾール、 $p$ -クレゾール、2, 5-キシレノール、3, 5-キシレノール、レゾルシン、ピロガロール、ビスフェノール、ビスフェノール-A、トリスフェノール、 $\alpha$ -エチルフェノール、 $m$ -エチルフェノール、 $p$ -エチルフェノール、プロピルフェノール、 $n$ -ブチルフェノール、 $t$ -ブチルフェノール、1-ナフトール、2-ナフトール等の芳香族炭化水素類の少なくとも1種を酸性触媒下、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、バラアルデヒド、プロピオンアルデヒド、ベンズアルデヒド、フルフラール等のアルデヒド類及び、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類から選ばれた少なくとも1種のア

ルデヒド類又はケトン類と重縮合させたものが挙げられる。

【0080】中でも、フェノール、 $m$ -クレゾール、 $o$ -クレゾール、 $p$ -クレゾール、2, 5-キシレノール、3, 5-キシレノール、レゾルシンから選ばれる少なくとも1種のフェノール類を、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、バラアルデヒド、プロピオンアルデヒド等のアルデヒド類の中から選ばれる少なくとも1種のアルデヒド類と重縮合したものが、特に好ましい。

【0081】また、本発明に用いられるポリビニルフェノール樹脂としては、例えば、 $o$ -ヒドロキシステレン、 $m$ -ヒドロキシステレン、 $p$ -ヒドロキシステレン、2-( $o$ -ヒドロキシフェニル)プロピレン、2-( $m$ -ヒドロキシフェニル)プロピレン、2-( $p$ -ヒドロキシフェニル)プロピレン等のヒドロキシステレン類の単独あるいは2種以上の共重合体等が挙げられる。

【0082】ヒドロキシステレン類は芳香環に塩素、臭素、沃素、弗素等のハロゲン原子あるいは炭素数1~4の低級アルキル置換基等の置換基を有していても良く、従ってポリビニルフェノール樹脂としては、芳香環にハロゲン原子あるいは炭素数1~4の低級アルキル置換基等の置換基を有していても良いポリビニルフェノール樹脂も挙げられる。

【0083】ポリビニルフェノール樹脂は、通常、上記ヒドロキシステレン類を単独であるいは2種以上をラジカル重合開始剤又はカチオン重合開始剤の存在下で嫌氣的に重合させることにより得られる。かかるポリビニルフェノール樹脂は、一部水素添加を行ったものでも良い。又、 $t$ -ブトキシカルボニル基、ピラニル基、フラニル基等でポリビニルフェノール類の一部の水酸基を保護した樹脂でも良い。

【0084】また、(B)カルボキシル基及び/又はフェノール性水酸基を有するアミノ樹脂を含むポジ型フォトリソグラフィ用組成物の別の形態として、アミノ樹脂のカルボキシル基及び/又はフェノール性水酸基をエステル化等により保護し、光酸発生剤と組み合わせて使用する形態もある。この時、アミノ樹脂のカルボキシル基及び/又はフェノール性水酸基を保護するには、公知慣用の保護基が使用できるが、中でもアルキル基、 $t$ -ブトキシカルボニル基、ピラニル基、フラニル基等が好ましい。

【0085】(B)ポジ型フォトリソグラフィ用組成物に使用される光酸発生剤としては、各種ジアゾニウム塩類、トリクロロメチル基等を含有するハロゲン化合物類、チオピリリウム塩、ホスホニウム塩、ヨウドニウム塩、チオニウム塩、スルホニウム塩等の各種オニウム塩類、更にはホウ酸塩、アルミナート錯体、鉄アーレン錯体等の錯化合物類を挙げることができる。

【0086】本発明のカルボキシル基及び/又はフェノ

ール性水酸基を有するアミノ樹脂を含有するフォトリソグラフィ用樹脂組成物は、必要に応じて、更に染料、顔料等の色材、可塑剤、界面活性剤、溶解調製剤、塗工助剤等の添加剤を加え、適当な溶媒に溶解して調整される。

【0087】色材としては、例えば、硫酸バリウム、硫酸鉛、酸化チタン、黄色鉛、ベンガラ、酸化クロム、カーボンブラック等の無機顔料、アントラキノン系顔料、ベリレン系顔料、ジスアゾ顔料、フタロシアニン顔料、イソインドリン顔料、ジオキサジン顔料、キナクリドン顔料、ベリノン系顔料、トリフェニルメタン系顔料、チオインジゴ顔料、ジケトピロロピロール顔料等の有機顔料等が挙げられる。これらを単独又は混合して用いることができる。これらの色材は、それぞれ単独でも、また2つ以上の色材を併用して使用することもできる。

【0088】また、界面活性剤としては、例えば、染料の中間体、ポリアミド系化合物やポリウレタン系化合物のような樹脂型分散剤等が挙げられる。この樹脂型分散剤の市販品としては、例えばディスパービック130、ディスパービック161、ディスパービック162、ディスパービック163、ディスパービック170、エフカ46、エフカ47、ソルスバース等が例示できる。また、アクリル系樹脂型分散剤、ポリエチレン系樹脂型分散剤等も使用できる。

【0089】本発明の本発明のフォトリソグラフィ組成物は、上記諸成分を混合することにより得られる。このとき、適当な溶媒を使用する事ができ、このときの溶媒としては、上記各成分と反応しないものであれば、特に限定されるものではなく、種々の溶媒を使用することができる。

【0090】使用できる溶媒としては、例えば、トルエン、キシレン、メトキシベンゼン等の芳香族系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート等の酢酸エステル系溶剤、エトキシエチルプロピオネート等のプロピオネート系溶剤、メタノール、エタノール等のアルコール系溶剤、ブチルセロソルブ、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル系溶剤、

【0091】メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤、ヘキサンの脂肪族炭化水素系溶剤、N、N-ジメチルホルムアミド、γ-ブチロラクタム、N-メチル-2-ピロリドン、アニリン、ピリジン等の窒素化合物系溶剤、γ-ブチロラクトン等のラクトン系溶剤、カルバミン酸メチルやカルバミン酸エチルのようなカルバミン酸エステル、水等が挙げられる。これらの溶剤は単独もしくは混合して使用される。またこれらは、単独あるいは2種以上を組み合わせることもできる。この場合、全成分を

同じ溶媒にて調整してもよいし、必要に応じて各成分を異種の溶媒にて調合して2つ以上の溶液とし、これらの溶液を混合して本発明のフォトリソグラフィ組成物の溶液を調製してもよい。

【0092】このようにして得られる本発明のフォトリソグラフィ組成物は、一液で保存安定性に優れるものであり、更にカルボキシル基及び/又はフェノール性水酸基を含有するアミノ樹脂を使用しているため、ネガ型又はポジ型の構成により現像時に未露光部又は露光部のアルカリ現像性に優れ、パターン形成が容易である。更に、現像後の焼成工程においては、アミノ樹脂の熱架橋反応により架橋構造が生成し、耐熱性や耐溶剤性が向上できる。

【0093】本発明のフォトリソグラフィ組成物は、更に必要に応じて、本発明の目的を逸脱しない範囲、とりわけ保存安定性及び耐熱性、耐溶剤性等を保持できる範囲内で、他の成分を含有してもよい。このような他の成分としては、公知慣用のカップリング剤や酸化防止剤、安定剤、充填剤、シリコン系、フッ素系、アクリル系等の各種レベリング剤、アルカリ溶解性の調整の目的で多価カルボン酸及びその無水物、また光硬化後残存したカルボキシル基を反応により消失する目的でエポキシ化合物等を添加することができる。

【0094】本発明に用いられるカップリング剤とは、無機材料と有機材料において化学的に両者を結び付ける、あるいは化学的反応を伴って親和性を改善し、複合系材料の機能を高める化合物である。代表的なカップリング剤としては、シラン系化合物、チタン系化合物、アルミニウム系化合物が挙げられる。

【0095】具体的には、シランカップリング剤としては、例えば、γ-(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン；γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン；γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン；γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン；ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン；トリメトキシシリル安息香酸；γ-イソシアナトプロピルトリエトキシシラン等やこれらシランカップリング剤等からなるオリゴマーやポリマー類、等が挙げられる。

【0096】チタンカップリング剤としては、例えば、テトラ-イソプロポキシチタン、テトラ-n-ブトキシチタン、テトラキス(2-エチルヘキソキシ)チタン、テトラステアロキシチタン、ジ-イソプロポキシ・ビス(アセチルアセトナト)チタン、ジ-n-ブトキシ・ビス(トリエタノールアミナト)チタン、ジヒドロキシ・ビス(ラクタト)チタン、テトラキス(2-エチルヘキサンチオラト)チタン、トリ-n-ブトキシチタンモノステアレート、イソプロピルトリイソステアロイルチタ

ネット、イソプロピルトリドデシルベンゼンスルホン  
チタネート、

【0097】イソプロピルトリス（ジオクチルパイロホ  
スフェート）チタネート、テトライソプロピルビス（ジ  
オクチルホスファイト）チタネート、テトラオクチルビ  
ス（ジトリデシルホスファイト）チタネート、テトラ  
（2，2-ジアリルオキシメチル-1-ブチル）ビス  
（ジトリデシル）ホスファイトチタネート、ビス（ジ  
オクチルパイロホスフェート）オキシアセテートチタネ  
ート、ビス（ジオクチルパイロホスフェート）エチレン  
チタネート、イソプロピルトリオクタノルチタネート、  
イソプロピルジメタクリルイソステアロイルチタネート、  
イソプロピルイソステアロイルジアクリルチタネート、  
イソプロピルトリ（ジオクチルホスフェート）チタ  
ネート、イソプロピルトリクミルフェニルチタネート、  
イソプロピルトリ（N-アミノエチル・アミノエチル）  
チタネート、ジクミルフェニルオキシアセテートチタネ  
ート、ジイソステアロイルエチレンチタネート等が挙げ  
られる。

【0098】アルミニウムカップリング剤としては、例  
えば、アルミニウムイソプロピレート、モノsec-ブ  
トキシアルミニウムジイソプロピレート、アルミニウム  
sec-ブチレート、アルミニウムエチレート、エチル  
アセトアセテートアルミニウムジイソプロピレート、ア  
ルミニウムトリ（エチルアセトアセテート）、アルキ  
ルアセトアセテートアルミニウムジイソプロピレート、  
アルミニウムモノアセチルアセテートビス（エチルアセ  
トアセテート）、アルミニウムトリ（アセチルアセト  
ネート）、環状アルミニウムオキサイドイソプロピレ  
ート等が挙げられる。

【0099】中でも、種々の基体に対して特に優れた平  
滑性、接着性、耐水性及び耐溶剤性を与える点で、 $\gamma$ -  
グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\beta$ -（3，  
4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラ  
ン等のエポキシ基を有するシランカップリング剤が好ま  
しい。これらのカップリング剤は、単独又は混合して使  
用してもよい。

【0100】これらカップリング剤の配合量は、上記ア  
ルカリ可溶性バインダー樹脂100重量部当たり0.1  
～30重量部の範囲であり、好ましくは0.5～20重  
量部である。カップリング剤の配合量が0.1重量部以  
下では、形成される塗膜の平滑性ならびに基体との接着  
性、耐水性及び耐溶剤性が不十分であり、また30重量  
部を越えると接着性の向上は望めなく、更に形成される  
塗膜の光硬化性が低下するため好ましくない。

【0101】上記のようにして調製した本発明のフォ  
トリソグラフィー組成物を基体表面に塗布し、露光-アル  
カリ現像によってパターンニング処理を施し、必要に応じ  
て加熱により硬化させることにより所望の塗膜を得るこ  
とができる。

【0102】本発明のフォトリソグラフィー組成物の溶  
液を基体表面に塗布する方法は特に限定されず、例えば  
印刷法、スプレー法、ロールコート法、バーコート法、  
カーテンコート法、スピンコート法等各種の方法を用い  
ることができる。

【0103】パターンニング処理を施す場合の塗膜作成方  
法例を示すと、まず基材に塗布された本発明のフォトリ  
ソグラフィー組成物の塗膜を加熱（プリベーク）により  
乾燥する。加熱条件は各成分の種類、配合割合等によ  
っても異なるが、通常50～150℃で1～15分間程度  
である。次にプリベークした塗膜に所定パターンのマス  
クを介して可視光線、紫外線やレーザー光線等の活性エ  
ネルギー線を照射した後、現像液により現像し、不要な  
部分を除去して所定パターンに形成する。

【0104】ここでフォトリソグラフィー組成物の光硬  
化に用いられる活性エネルギー線源としては紫外線から  
可視光線が好ましく、中でも、200～850nmの波  
長の光源が好ましい。これらの光源として、経済的理由  
から、特に紫外線の使用が推奨される。

【0105】紫外光から可視光発生源としては、例え  
ば、低圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、超高圧水銀ラン  
プ、メタルハライドランプ、ケミカルランプ、ブラック  
ライトランプ、水銀-キセノンランプ、エキシマーラン  
プ、ショートアーク灯、ヘリウム・カドミウムレーザ  
ー、アルゴンレーザー、半導体レーザー、Nd-YAG  
レーザーを用いたSHG、THGやFHGレーザー等が  
挙げられる。

【0106】現像液としては、たとえば水酸化ナトリウ  
ム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウ  
ム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水、エチルアミ  
ン、n-プロピルアミン、ジエチルアミン、ジ-n-ブ  
ロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミ  
ン、ジメチルエタノールアミン、ジエタノールアミン、  
トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒド  
ロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テ  
トラブチルアンモニウムヒドロキシド、ピロール、ピベ  
リジン、1，8-ジアザビシクロ[5，4，0]-7-  
ウンデセン、1，5-ジアザビシクロ[4，3，0]-  
5-ノナン等のアルカリ類の水溶液を使用することがで  
きる。また上記アルカリ水溶液に、メタノール、エタノ  
ール、イソプロパノール等の水溶性有機溶剤、界面活性  
剤を適量添加した水溶液を現像液として使用すること  
もできる。

【0107】現像の方法は、液盛り法、ディッピング  
法、スプレー法等のいずれでもよい。現像後、流水洗浄  
を行い圧縮空気や圧縮窒素で風乾させることによって、  
不要な部分を除去しパターンが形成される。その後、必  
要に応じ、このパターンをホットプレート、オープン等  
の加熱装置により、所定温度たとえば100～280℃  
で、所定時間加熱処理をすることによって耐熱性、透明

性、硬度等に優れた塗膜を得ることができる。

【0108】本発明のフォトリソグラフィ組成物を使用することにより、耐熱性、耐水性、耐溶剤性ならびに耐薬品性に優れる、低濃度アルカリ現像性を有するフォトレジストや版材用感光性組成物を製造することができ、これらは、半導体フォトレジスト、液晶用フォトレジスト、カラー液晶ディスプレイ、カラスキャナ、固体撮像素子等に用いられるカラーフィルター用レジスト、PS版等の印刷原版に好適に用いることができる。

【0109】

【実施例】次に実施例によって本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例により限定されるものではない。なお、以下において、部および％は特に断りのない限り、すべて重量基準であるものとする。また作成した塗膜についての性能試験は以下の方法を用いた。

【0110】＜性能試験及び評価基準＞保存安定性：ネガ型又はポジ型フォトリソグラフィ用組成物を40℃で24時間保存した際の粘度を測定し、初期粘度に対する変化率が10％未満のものを○、10％以上のものを×とした。なお粘度測定はトキメック社製E型粘度計を用いて行った。

【0111】現像特性：厚さ約1μmの塗布膜に所定のパターンマスクを用い、実施例の照射条件に従い露光を行った。次いで、実施例中に記載した現像液を用いて現像を行った。この時の現像性及び10μmギャップのパターン再現性を評価した。ネガ型においては、現像時間60秒後において、紫外線未照射部が溶解し、紫外線照射部が残存したものを現像性○、紫外線未照射部の溶解が不十分なものを△、紫外線未照射部が全く溶解していない場合を×とした。ポジ型においては紫外線照射部の現像時間20秒後における溶解性を評価し、紫外線照射部が溶解し、紫外線未照射部が残存したものを現像性○、紫外線照射部の溶解が不十分なものを△、紫外線照射部が全く溶解していない場合を×とした。パターン再現性においては、10μmギャップのパターンが再現されたものを○、再現されなかったものを×とした。

【0112】製造例-1〔カルボキシル基を有するアミノ樹脂の調整〕

温度計、環流冷却管及び攪拌機を備えた四つフラスコに12.3％の水を含有する2-（4,6-ジアミノ-1,3,5-トリアジン-2-イル）安息香酸131.7部、37％ホルムアルデヒド水溶液202.8部、n-ブタノール222.3部を仕込み、攪拌しながら、あらかじめ115℃に加熱した油浴中に浸漬した。15分後に均一溶液となり、還流を開始した。2時間反応を継続した後、5.33×10<sup>4</sup>Paの減圧下で3時間を要して水及び過剰のホルムアルデヒドを留去した。次いで、水及びn-ブタノールを留去し、酸価（試料1g中に存在する酸分を規定の方法に基き、中和するのに要した水酸化カリウムのミリグラム数）が94.6mg KOH/

gのカルボキシル基を有するアミノ樹脂（A-1）を得た。ポリスチレン換算の数平均分子量；Mnが2150、分散度；Mw/Mnが5.12であった。

【0113】製造例-2〔カルボキシル基を有するアミノ樹脂の調整〕

温度計、環流冷却管及び攪拌機を備えた四つフラスコにベンゾグアナミン37.4部、50％グリオキシル酸水溶液118.4部、n-ブタノール88.8部を仕込み、攪拌しながら、あらかじめ115℃に加熱した油浴中に浸漬した。15分後に均一溶液となり、還流を開始した。1時間反応を継続した後、5.33×10<sup>4</sup>Paの減圧下で4時間を要して水及び過剰のホルムアルデヒドを留去した。次いで、水及びn-ブタノールを留去して、酸価が136mg KOH/gのカルボキシル基を有するアミノ樹脂（A-2）を得た。ポリスチレン換算の数平均分子量；Mnが1624、分散度；Mw/Mnが1.28であった。

【0114】製造例-3〔フェノール性水酸基を有するアミノ樹脂の調整〕

温度計、環流冷却管及び攪拌機を備えた四つフラスコにベンゾグアナミン18.7部、p-ヒドロキシベンズアルデヒド48.8部、n-ブタノール88.8部を仕込み、攪拌しながら、あらかじめ125℃に加熱した油浴中に浸漬した。20分後に均一溶液となった。同温度に於いて24時間反応を継続した。反応後、5.33×10<sup>4</sup>Paの減圧下でn-ブタノールを留去した後、得られた固体をn-ヘキサン/酢酸エチル（2/1）の混合溶液で洗浄して、過剰のp-ヒドロキシベンズアルデヒドを除去、酸価が85.2mg KOH/gのフェノール性水酸基を有するアミノ樹脂（A-3）を得た。ポリスチレン換算の数平均分子量；Mnが4000、分散度；Mw/Mnが3.26であった。

【0115】製造例-4〔カルボキシル基を有するアクリル樹脂の調製〕

温度計、環流冷却管、攪拌機および窒素ガス導入口を備えた四つフラスコに、プロピレングリコールモノメチルアセテート（以下PGMAcと略記する）425.0部を仕込み、攪拌しながら90℃まで昇温したのち、メタクリル酸（以下MAAと略記する）42.8部、ベンジルメタクリレート（以下BzMAと略記する）286.1部、PGMAc96.0部及びt-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサネート（以下P-Oと略記する）16.5部との混合溶解物を1時間かけて滴下した。滴下終了後90℃にて2時間保持したのち、P-O1.7部を加え、更に同温度で7時間反応させ、次いで、減圧下において、PGMAcを留去して、酸価が33.6mg KOH/gのカルボキシル基を有するアクリル樹脂（A-4）を得た。ポリスチレン換算のMnは9500、分散度Mw/Mnは2.07であった。

【0116】実施例1

製造例 1 で調整したカルボキシル基を有するアミノ樹脂 (A-1) 25.0 部、PGMAc 64.5 部、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート (以下DPHAと略記する) 7.0 部及びビルガキュア #369 (チバスペシャルティーケミカルズ社製) を 0.3 部、を混合して、本発明のネガ型フォトリソグラフィ用樹脂組成物 (R-1) を得た。次に、得られたフォトリソグラフィ用樹脂組成物 (R-1) 25 g をガラス容器に移して密閉し、40℃にて24時間保存し、保存安定性を評価した処、粘度上昇はほとんど観測されなかった。

【0117】得られたフォトリソグラフィ用樹脂組成物 (R-1) を、スピンコーターを用いてガラス板上に回転数 1000 m<sup>-1</sup> の回転数で9秒間回転塗布した後、60℃で5分間予備乾燥して塗膜を形成させた。得られた塗膜に所定のパターンマスクを透して、120 W/cm のメタルハイドランプを用いて1000 J/m<sup>2</sup> を露光した。現像液として30℃に保持した0.12 wt % のテトラブチルアンモニウムヒドロキシドを用い、60秒間現像を行った処、光未照射部は完全に溶解した。次いで、純水を用いて洗浄した後、線幅10 μm のギャップパターンが再現されたことを確認した。これらの評価結果を表1に示した。

#### 【0118】実施例 2

製造例 2 で調整したカルボキシル基を有するアミノ樹脂 (A-2) 25.0 部、PGMAc 64.5 部、DPHA 7.0 部及びビルガキュア #369 を 0.3 部、を混合して、本発明のネガ型フォトリソグラフィ用樹脂組成物 (R-2) を得た。次に、得られたフォトリソグラフィ用樹脂組成物 (R-2) 25 g をガラス容器に移して密閉し、40℃にて24時間保存し、保存安定性を評価した処、粘度上昇はほとんど観測されなかった。

【0119】得られたフォトリソグラフィ用樹脂組成物 (R-2) を、スピンコーターを用いてガラス板上に回転数 1000 m<sup>-1</sup> の回転数で9秒間回転塗布した後、60℃で5分間予備乾燥して塗膜を形成させた。得られた塗膜に所定のパターンマスクを透して、120 W/cm のメタルハイドランプを用いて1000 J/m<sup>2</sup> を露光した。現像液として30℃に保持した0.12 wt % のテトラブチルアンモニウムヒドロキシドを用い、60秒間現像を行った処、光未照射部は完全に溶解した。次いで、純水を用いて洗浄した後、線幅10 μm のギャップパターンが再現されたことを確認した。これらの評価結果を表1に示した。

#### 【0120】実施例 3

製造例 3 で調整したフェノール性水酸基を有するアミノ樹脂 (A-3) 25.0 部、PGMAc 64.5 部、DPHA 7.0 部及びビルガキュア #369 を 0.3 部、を混合して、本発明のネガ型フォトリソグラフィ用樹脂組成物 (R-3) を得た。次に、得られたフォトリソグラフィ用樹脂組成物 (R-3) 25 g をガラス容器

中に移して密閉し、40℃にて24時間保存し、保存安定性を評価した処、粘度上昇はほとんど観測されなかった。

【0121】得られたフォトリソグラフィ用樹脂組成物 (R-3) を、スピンコーターを用いてガラス板上に回転数 1000 m<sup>-1</sup> の回転数で9秒間回転塗布した後、60℃で5分間予備乾燥して塗膜を形成させた。得られた塗膜に所定のパターンマスクを透して、120 W/cm のメタルハイドランプを用いて1000 J/m<sup>2</sup> を露光した。現像液として30℃に保持した0.12 wt % のテトラブチルアンモニウムヒドロキシドを用い、60秒間現像を行った処、光未照射部は完全に溶解した。次いで、純水を用いて洗浄した後、線幅10 μm のギャップパターンが再現されたことを確認した。これらの評価結果は表1に示した。

#### 【0122】実施例 4

製造例 1 で調整したカルボキシル基を有するアミノ樹脂 (A-1)、12.5 部、製造例 4 で調整したアクリル樹脂 (A-4)、12.5 部、PGMAc、64.5 部、DPHA、7.0 部及びビルガキュア #369、0.3 部を混合して、本発明のネガ型フォトリソグラフィ用樹脂組成物 (R-4) を得た。次に、得られたフォトリソグラフィ用樹脂組成物 (R-4) 25 g をガラス容器に移して密閉し、40℃にて24時間保存し、保存安定性を評価した処、粘度上昇はほとんど観測されなかった。

【0123】得られたフォトリソグラフィ用樹脂組成物 (R-4) を、スピンコーターを用いてガラス板上に回転数 1000 m<sup>-1</sup> の回転数で9秒間回転塗布した後、60℃で5分間予備乾燥して塗膜を形成させた。得られた塗膜に所定のパターンマスクを透して、120 W/cm のメタルハイドランプを用いて1000 J/m<sup>2</sup> を露光した。現像液として30℃に保持した0.12 wt % のテトラブチルアンモニウムヒドロキシドを用い、60秒間現像を行った処、光未照射部は完全に溶解した。次いで、純水を用いて洗浄した後、線幅10 μm のギャップパターンが再現されたことを確認した。これらの評価結果は表1に示した。

#### 【0124】実施例 5

製造例 1 で調整したカルボキシル基を有するアミノ樹脂 (A-1) 25.0 部、PGMAc 64.5 部、ペンタエリスリトールトリアクリレート (以下PETAと略記する) 7.0 部及びビルガキュア #369 を 0.3 部、を混合して、本発明のネガ型フォトリソグラフィ用樹脂組成物 (R-5) を得た。次に、得られたフォトリソグラフィ用樹脂組成物 (R-5) 25 g をガラス容器に移して密閉し、40℃にて24時間保存し、保存安定性を評価した処、粘度上昇はほとんど観測されなかった。

【0125】得られたフォトリソグラフィ用樹脂組成

10

20

30

40

50

物(R-5)を、スピンコーターを用いてガラス板上に回転数1000m<sup>-1</sup>の回転数で9秒間回転塗布した後、60℃で5分間予備乾燥して塗膜を形成させた。得られた塗膜に所定のパターンマスクを透して、120W/cm<sup>2</sup>のメタルハライドランプを用いて1000J/m<sup>2</sup>を露光した。現像液として30℃に保持した0.12wt%のテトラブチルアンモニウムヒドロキシドを用い、60秒間現像を行った処、光未照射部は完全に溶解した。次いで、純水を用いて洗浄した後、線幅10μmのギャップパターンが再現されたことを確認した。これらの評価結果は表1に示した。

#### 【0126】実施例6

製造例1で調整したカルボキシル基を有するアミノ樹脂(A-1)25.0部、PGMAc64.5部、ポリ(テトラメチレングリコール)ビス(マレイミドアセテート)〔ポリ(テトラメチレングリコール)の平均分子量250〕(以下MIA250と略記する)7.0部及びビルガキュア#369を0.3部、を混合して、本発明のネガ型フォトリソグラフィ用樹脂組成物(R-6)を得た。次に、得られたフォトリソグラフィ用樹脂組成物(R-6)25gをガラス容器に移して密閉し、40℃にて24時間保存し、保存安定性を評価した処、粘度上昇はほとんど観測されなかった。

【0127】得られたフォトリソグラフィ用樹脂組成物(R-6)を、スピンコーターを用いてガラス板上に回転数1000m<sup>-1</sup>の回転数で9秒間回転塗布した後、60℃で5分間予備乾燥して塗膜を形成させた。得られた塗膜に所定のパターンマスクを透して、120W/cm<sup>2</sup>のメタルハライドランプを用いて1000J/m<sup>2</sup>を \*

\* 露光した。現像液として30℃に保持した0.12wt%のテトラブチルアンモニウムヒドロキシドを用い、60秒間現像を行った処、光未照射部は完全に溶解した。次いで、純水を用いて洗浄した後、線幅10μmのギャップパターンが再現されたことを確認した。これらの評価結果は表1に示した。

#### 【0128】比較例1

製造例4で調整したアクリル樹脂(A-4)25.0部、PGMAc64.5部、DPHA7.0部及びビルガキュア#369を0.3部、を混合して、比較としてのネガ型フォトリソグラフィ用樹脂組成物(H-1)を得た。次に、得られたフォトリソグラフィ用樹脂組成物(H-1)25gをガラス容器に移して密閉し、40℃にて24時間保存し、保存安定性を評価した処、粘度上昇はほとんど観測されなかった。

【0129】得られたフォトリソグラフィ用樹脂組成物(H-1)を、スピンコーターを用いてガラス板上に回転数1000m<sup>-1</sup>の回転数で9秒間回転塗布した後、60℃で5分間予備乾燥して塗膜を形成させた。得られた塗膜に所定のパターンマスクを透して、120W/cm<sup>2</sup>のメタルハライドランプを用いて1000J/m<sup>2</sup>を露光した。現像液として30℃に保持した0.12wt%のテトラブチルアンモニウムヒドロキシドを用い、60秒間現像を行った処、紫外線未照射部が一部残存した。次いで、純水を用いて洗浄した後、線幅10μmのギャップパターンは線ぶとり及び現像不十分のため再現されなかった。これらの評価結果は表1に示した。

#### 【0130】

#### 【表1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	比較例 1
	R-1	R-2	R-3	R-4	R-5	R-6	H-1
	ネガ型樹脂組成物						
アミノ樹脂 (重量部)	A-1 25.0	A-2 25.0	A-3 25.0	A-1 12.5	A-1 25.0	A-1 25.0	—
アクリル樹脂 (重量部)	—	—	—	A-4 12.5	—	—	A-4 25.0
PGMAc (重量部)	64.5	64.5	64.5	64.5	64.5	64.5	64.5
光硬化性樹脂 (重量部)	DPHA 7.0	DPHA 7.0	DPHA 7.0	DPHA 7.0	PETA 7.0	MIA250 7.0	DPHA 7.0
Irg-#369 (重量部)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	塗膜性能						
保存安定性	○	○	○	○	○	○	○
現像特性	○	○	○	○	○	○	△
ギャップパターン	○	○	○	○	○	○	△

配合（表中の数字）はすべて重量部で示す。

DPHA：ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート

PETA：ペンタエリスリトールトリアクリレート

MIA250：ポリ（テトラメチレングリコール）ビス（マレイミドアセテート）〔ポリ（テトラメチレングリコール）の平均分子量250

Irg # 369：イルガキュア # 369

#### 【0131】実施例7

製造例1で調整したカルボキシル基を有するアミノ樹脂（A-1）10.0部、メチルセロソルブ90.0部、ピロガロールーアセトン樹脂の水酸基33モル%をオーナフトキノンジアジド-5-スルホン酸でエステル化した感光剤（以下NQDと略記する）2部を混合して、本発明のポジ型フォトリソグラフィー用樹脂組成物（R-7）を得た。次に、得られたフォトリソグラフィー用樹脂組成物（R-7）25gをガラス容器に移して密

閉し、40℃にて24時間保存し、保存安定性を評価した。粘度上昇はほとんど観測されなかった。

【0132】得られたフォトリソグラフィー用樹脂組成物（R-7）を、スピンコーターを用いてガラス板上に回転数1000 $\text{m}^{-1}$ の回転数で9秒間回転塗布した後、120℃で5分間予備乾燥して塗膜を形成させた。得られた塗膜に所定のパターンマスクを透して、120W/cmのメタルハライドランプを用いて2000J/ $\text{m}^2$ を露光した。現像液として30℃に保持した0.1wt%の炭酸ナトリウムを用い、20秒間の現像で光照射部は完全に溶解した。次いで、純水を用いて洗浄した後、線幅10 $\mu\text{m}$ のギャップパターンが再現されていることを確認した。これらの評価結果を表2に示した。

#### 【0133】実施例8

製造例2で調整したカルボキシル基を有するアミノ樹脂（A-2）10.0部、メチルセロソルブ90.0部及び



NQD 2 部を混合して、本発明のポジ型フォトリソグラフィ用樹脂組成物 (R-8) を得た。次に、得られたフォトリソグラフィ用樹脂組成物 (R-8) 25 g をガラス容器中に移して密閉し、40℃にて24時間保存し、保存安定性を評価した処、粘度上昇はほとんど観測されなかった。

【0134】得られたフォトリソグラフィ用樹脂組成物 (R-8) を、スピンコーターを用いてガラス板上に回転数 1000 m<sup>-1</sup> の回転数で9秒間回転塗布した後、120℃で5分間予備乾燥して塗膜を形成させた。得られた塗膜に所定のパターンマスクを透して、120 W/cm<sup>2</sup> のメタルハライドランプを用いて2000 J/m<sup>2</sup> を露光した。現像液として30℃に保持した0.1 wt %の炭酸ナトリウムを用い、20秒間の現像で光照射部は完全に溶解した。次いで、純水を用いて洗浄した後、線幅 10 μm のギャップパターンが再現されていることを確認した。これらの評価結果を表 2 に示した。

#### 【0135】実施例 9

製造例 3 で調整したフェノール性水酸基を有するアミノ樹脂 (A-3) 10.0 部、メチルセロソルブ 90.0 部及びNQD 2 部を混合して、本発明のポジ型フォトリソグラフィ用樹脂組成物 (R-9) を得た。次に、得られたフォトリソグラフィ用樹脂組成物 (R-9) 25 g をガラス容器中に移して密閉し、40℃にて24時間保存し、保存安定性を評価した処、粘度上昇はほとんど観測されなかった。

【0136】得られたフォトリソグラフィ用樹脂組成物 (R-9) を、スピンコーターを用いてガラス板上に回転数 1000 m<sup>-1</sup> の回転数で9秒間回転塗布した後、120℃で5分間予備乾燥して塗膜を形成させた。得られた塗膜に所定のパターンマスクを透して、120 W/cm<sup>2</sup> のメタルハライドランプを用いて2000 J/m<sup>2</sup> を露光した。現像液として30℃に保持した0.1 wt %の炭酸ナトリウムを用い、20秒間の現像で光照射部は部分的に膨潤したが全く溶解しなかった。次いで、純水を用いて洗浄したが、線幅 10 μm のギャップパターンは全く形成されていなかった。これらの評価結果を表 2 に示した。

\* cm のメタルハライドランプを用いて2000 J/m<sup>2</sup> を露光した。現像液として30℃に保持した0.1 wt %の炭酸ナトリウムを用い、20秒間の現像で光照射部は完全に溶解した。次いで、純水を用いて洗浄した後、線幅 10 μm のギャップパターンが再現されていることを確認した。これらの評価結果を表 2 に示した。

#### 【0137】比較例 2

実施例 7 においてカルボキシル基を有するアミノ樹脂 (A-1) 10.0 部の代わりに o-クレゾールノボラック樹脂 (以下 OCN と略記する、Mn ; 2139, Mw/Mn ; 1.46) を10.0 部用いる以外は同等にして、比較としてのポジ型フォトリソグラフィ用樹脂組成物 (H-2) を得た。次に、得られたフォトリソグラフィ用樹脂組成物 (H-2) 25 g をガラス容器中に移して密閉し、40℃にて24時間保存し、保存安定性を評価した処、粘度上昇はほとんど観測されなかった。

【0138】得られたフォトリソグラフィ用樹脂組成物 (H-2) を、スピンコーターを用いてガラス板上に回転数 1000 m<sup>-1</sup> の回転数で9秒間回転塗布した後、120℃で5分間予備乾燥して塗膜を形成させた。得られた塗膜に所定のパターンマスクを透して、120 W/cm<sup>2</sup> のメタルハライドランプを用いて2000 J/m<sup>2</sup> を露光した。現像液として30℃に保持した0.1 wt %の炭酸ナトリウムを用い、20秒間の現像で光照射部は部分的に膨潤したが全く溶解しなかった。次いで、純水を用いて洗浄したが、線幅 10 μm のギャップパターンは全く形成されていなかった。これらの評価結果を表 2 に示した。

#### 【0139】

【表 2】

31

32

	実施例7	実施例8	実施例9	比較例2
	R-7	R-8	R-9	H-2
	ポジ型樹脂組成物			
アミノ樹脂 (重量部)	A-1 10.0	A-2 10.0	A-3 10.0	—
ノボラック樹脂 (重量部)	—	—	—	OCN 10.0
メチルセルソルブ (重量部)	90.0	90.0	90.0	90.0
NQD (重量部)	2.0	2.0	2.0	2.0
	塗膜性能			
保存安定性	○	○	○	○
現像特性	○	○	○	×
ギャップパターン	○	○	○	×

配合（表中の数字）はすべて重量部で示す。

OCN； $\alpha$ -クレゾールノボラック樹脂

NQD；ピロガロール-アセトン樹脂の水酸基33モル％を $\alpha$ -ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸でエステル化した感光剤

【0140】

\*【発明の効果】本発明のフォトリソグラフィー用組成物は、カルボキシル基及び／又はフェノール性水酸基を有するアミノ樹脂を用いることで、保存安定性が極めて良く、低濃度アルカリ現像液によるパターン形成を行うことができる実用性の高いフォトリソグラフィー組成物を提供できる。

\*

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

G03F 7/022  
7/027  
H01L 21/027

識別記号

F I

G03F 7/022  
7/027  
H01L 21/30

テマコード（参考）

502R

F ターム (参考) 2H025 AA04 AA10 AB03 AB13 AB16  
AC01 AD01 AD03 BC14 BC34  
BC38 BC43 BE01 CA00 CB19  
CB43 CB45 FA17  
4J011 PA85 PC02 QA02 QA03 QA06  
QA08 QA09 QA12 QA17 QA19  
QA21 QA22 QA23 QA24 QA27  
QA34 QA35 QA37 QA38 QA39  
QA43 QB14 QB19 QB22 QB24  
RA10 RA11 RA12 SA05 SA06  
SA17 SA19 SA22 SA24 SA25  
SA26 SA27 SA32 SA34 SA42  
SA61 SA62 SA63 SA64 SA75  
SA76 SA79 SA80 SA82 SA83  
SA84 TA03 TA04 TA07 TA08  
UA01 UA02 UA06 VA01 WA01  
4J026 AB01 BA02 BA03 BA05 BA06  
BA07 BA09 BA10 BA11 BA12  
BA13 BA15 BA19 BA20 BA25  
BA26 BA27 BA28 BA29 BA30  
BA31 BA32 BA33 BA34 BA36  
BA38 BA39 BA40 BA46 BA47  
BA50 BB01 BB02 DB02 DB12  
DB13 DB16 DB26 DB29 DB30  
DB36 GA07  
4J033 EA01 EA02 EA03 EA05 EA09  
EA10 EA34 EA35 EA36 EA45  
EA46 EB02 EB03 EC05 EC06  
EC08 HB10